

WPŁYW DODATKU DWUWINYLOBENZENU DO MELASILU K-1S
NA JAKOŚĆ WYTWORZONEGO LIGNOMERU

Maciej Ławniczak, Ewa Słowińska

Katedra Mechanicznej Technologii Drewna AR w Poznaniu

1. GENEZA ZAGADNIENIA I CEL PRACY

Dotychczas przeprowadzone badania stwierdziły przydatność Melasilu K-1S o składzie 50,5% zawartości metylowanej żywicy melaminowej oraz 47,5% zawartości styrenu do produkcji lignomeru [1]. Za najbardziej optymalne warunki obróbki termicznej podczas produkcji lignomeru przy użyciu Melasilu K-1S uznano ogrzewanie olejem maszynowym o temperaturze 90°C drewna nasyconego melasilem z tym, że w czasie jednej godziny należy temperaturę podwyższyć do 130°C na okres trzech godzin.

Melasil K-1S zawiera 47,5% styrenu jako monomeru dwufunkcyjnego. Dodanie do tegoż monomeru związku czterofunkcyjnego zawierającego w cząsteczce dwa zdolne do polimeryzacji wiązania podwójne winno stworzyć warunki do otrzymania polimeru o strukturze usieciowanej. Zadanie takie spełnia dwuwinylobenzen, którego obecność w styrenie wpływa korzystnie na jakość kompozytów drewno-polimer [2,3]. W związku z tym uznano za celowe przeprowadzenie badań zmierzających do określenia wpływu stosowania dwuwinylobenzenu jako dodatku do Melasilu K-1S na jakość otrzymanego lignomeru.

2. METODYKA BADAŃ I OPIS DOŚWIADCZEŃ

2.1. Materiał doświadczalny

Badania przeprowadzono na drewnie olszy ze względu na małą gęstość, dobrą nasycalność oraz na ograniczoną możliwość jego stosowania. Próbki drewna olszowego o wymiarach 50 x 50 x 250 mm pozyskano z tych samych warstw przyrostów rocznych, drogą klimatyzacji doprowadzono do wilgotności $12 \pm 2\%$.

Do nasycania próbek użyto melasilu oznaczony symbolem K-1S, wyprodukowany w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie. Charakteryzował się on następującymi właściwościami:

- zawartość metylowanej żywicy melaminowej . . . 50,5%,
- zawartość styrenu 47,5%,
- części lotne żywicy melaminowej 2,0%,
- gęstość w 20°C 1,047 g/cm³,
- lepkość w 20°C 8,6 cP.

W badaniach użyto monomeru styrenu stabilizowanego produkcji Oświęcimskich Zakładów Chemicznych w Oświęcimiu.

Jako substancję katalizującą utwardzania się metylowanej żywicy melaminowej zastosowano katalizator KSB w ilości 2,5 cz. wag. do 100 cz. wag. melasilu oraz jako inicjatory polimeryzacji styrenu: wodoronadtlenek kumenu (WNK), wodoronadtlenek mentapinanu (TR) i nadtlenek benzoilu (NB) w ilości 0,5 cz. wag. z każdego z wymienionych inicjatorów w stosunku do 100 cz. wag. styrenu.

Substancję sieciującą stanowił dwuwinylobenzen (DWB) w ilości 0,5 cz. wag. na 100 cz. wag. Melasilu K-1S. Dodanie dwuwinylobenzenu jako związku czterofunkcyjnego do melasilu miało na celu stworzenie warunków do powstania wiązań poprzecznych między powstającymi łańcuchami polimeru.

W badaniach stosowano wymienne substancje polimeryzacyjne bez dodatku substancji sieciującej w postaci dwuwinylobenzenu.

Do obróbki termicznej nasyczonego drewna melasilem zastosowano olej maszynowy 26-Z, którego celem było na początku obróbki termicznej ogrzanie drewna i zainicjowanie procesu polimeryzacji oraz w okresie procesu polimeryzacji przejmowanie ciepła od nagrzewającego się drewna.

2.2. Sposób przeprowadzenia doświadczeń

Po dodaniu do Melasilu K-1S lub styrenu, wymienione uprzednio substancje inicjujące proces polimeryzacji homogenizowano przy użyciu mieszadła, a w dalszej kolejności dodano substancje sieciujące i ponownie homogenizowano.

Nasywanie próbek drewna polegało na ewakuacji powietrza z autoklawu i drewna, a następnie na zalaniu cieczą nasycającą na okres 6 godzin.

Proces obróbki termicznej przeprowadzono w oleju maszynowym Z-26, stosując następujące parametry: 2 godziny, temperaturę wzrastającą od 90 do 120°C oraz 2 godz., temperaturę 120°C. Podczas obróbki termicznej dokonywano pomiaru temperatury w połowie grubości próbek za pomocą termopar żelazo-konstantan, którą rejestrowano na kompensatorze typu MKV.

2.3. Kryteria oceny jakości lignomeru

Jako kryteria oceny jakości przyjęto: stabilność wymiarową, nasiąkliwość i higroskopijność, gęstość, wytrzymałość na zginanie statyczne i trwałość.

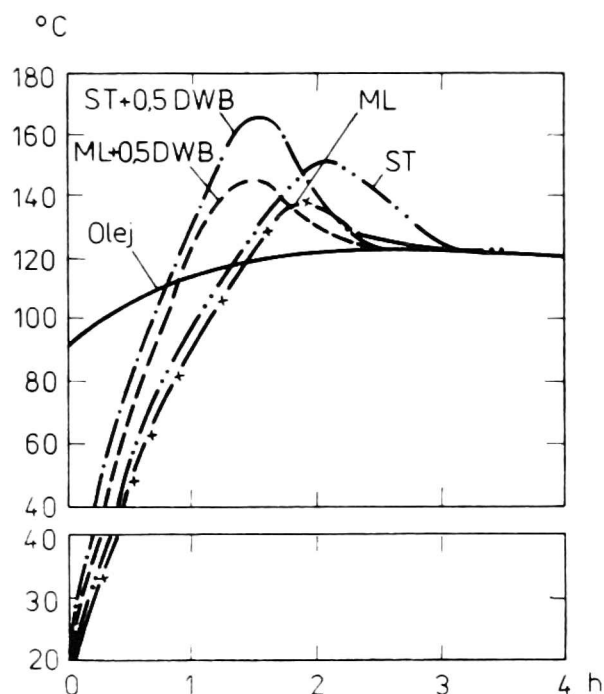
Oznaczeń wymienionych właściwości dokonano w sposób już uprzednio opisany [5].

3. WYNIKI DOŚWIADCZEŃ I ICH ANALIZA

3.1. Wpływ dwuwinylobenzenu na temperaturę wewnątrz drewna w okresie obróbki termicznej

Na rysunku 1 przedstawiono krzywe obrazujące przebieg zmian temperatury wewnątrz drewna nasyconego Melasilem K-1S (ML) i styrenem (ST) bez i z dodatkiem 0,5 cz. wag. dwuwinylobenzenu (DWB) w okresie jego obróbki termicznej. Z krzywych tych wynika, że dodanie do melasilu dwuwinylobenzenu spowodowało wcześniejsze wystąpienie pików przy znacznie wyższej temperaturze. Liczby zestawione w tabeli 1 wykazują, że temperatura oleju, przy której wystąpił pik temperatury, jest w zasadzie taka sama, niezależnie od rodzaju substancji nasycającej i obecności dwuwinylobenzenu.

Występowanie niższej temperatury w okresie obróbki termicznej drewna nasyconego melasilem niż w przypadku drewna nasyconego styrenem było spowodowane mniejszym wydzielaniem się ciepła w procesie polimeryzacji styrenu, którego ilość w drewnie zawierającym melasil była o połowę mniejsza.



Rys. 1. Wpływ dwuwinylobenzenu (DWB) na przebieg zmian temperatury w drewnie olszy w czasie obróbki termicznej

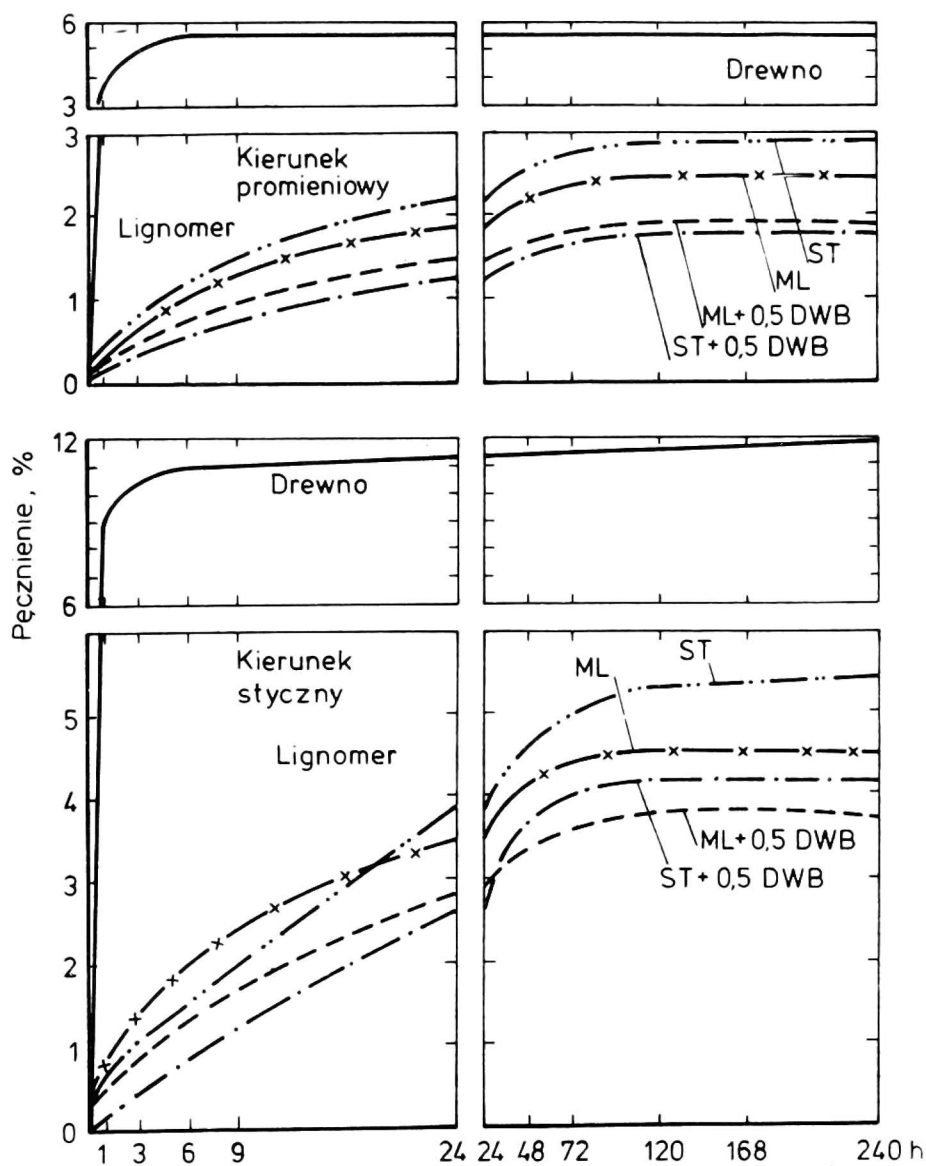
T a b e l a 1

Wpływ dwuwinylobenzenu na przebieg procesu polimeryzacji melasilu i styrenu w drewnie olszowym

Rodzaj substancji nasycającej	Ilość DWB na 100 cz. wag. substancji nasycającej	Zawartość substancji nasycającej %	Temperatura oleju, przy której wystąpił pik	Temperatura pikowa	Wielkość różnicy temperatury pikowej i oleju	Czas, po którym nastąpił pik min
Melasil K-1S	0,0	123	120	138	18	105
	0,5	123	117	146	29	81
Styren	0,0	96	120	151	31	90
	0,5	104	119	163	44	120

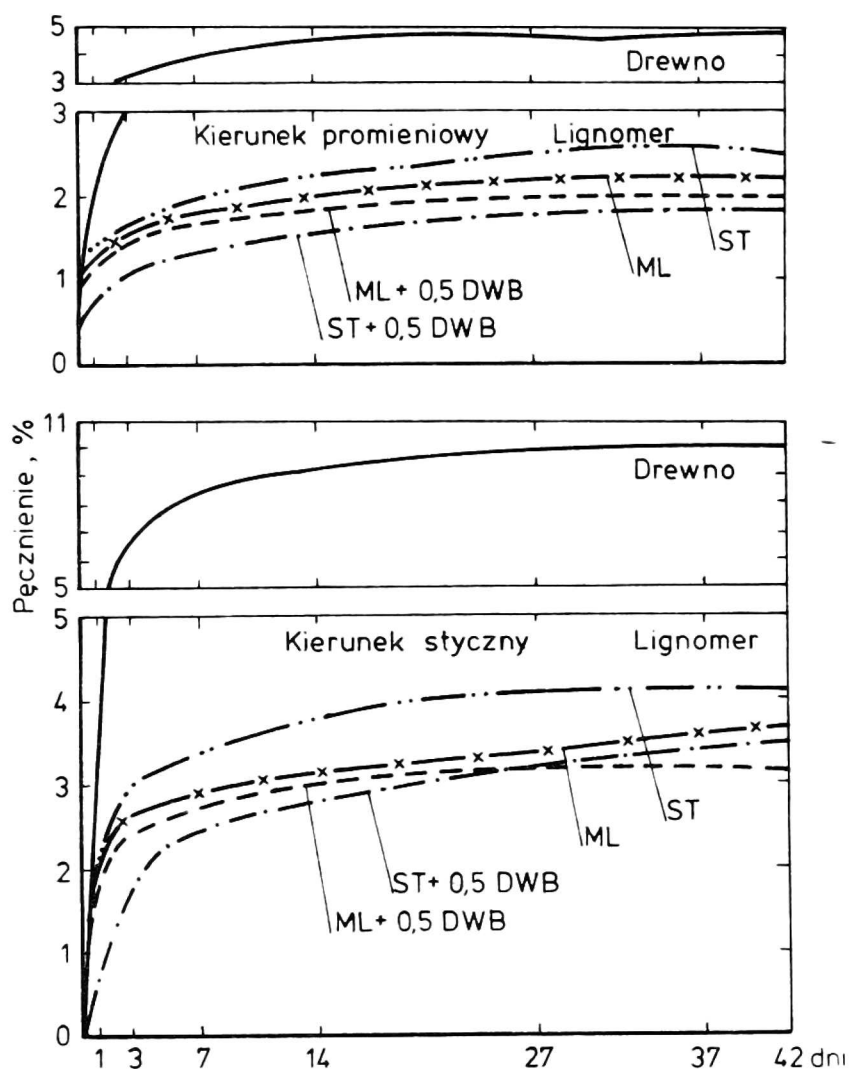
3.2. Wpływ dwuwinylobenzenu na stabilność wymiarową lignomeru

Środek sieciujący w postaci DWB - jak wynika z rysunku 2 i 3 - wyraźnie zwiększył stabilność wymiarową lignomeru otrzymanego przy użyciu Melasilu K-1S. Pęcznienie lignomeru stanowiącego kompozyt drewno olszowe-melasil, w wodzie i wilgotnym powietrzu jest znacznie mniejsze niż lignomeru wytworzonego na bazie styrenu.



Rys. 2. Wpływ środowiska sieciującego (DWB) na kinetykę pęcznienia lignomeru olszowego podczas moczenia w wodzie o temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Dodatek dwuwinylobenzenu do środka nasycającego nie wywarł wyraźnego wpływu na nasiąkliwość lignomeru podczas moczenia w wodzie o temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (tab.2).



Rys. 3. Wpływ dwuwinylobenzenu (DWB) na kinetykę pęcznienia lignomeru olszowego podczas nawilżenia w powietrzu o względnej wilgotności $94 \pm 2\%$ i o temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$

3.3. Wpływ dwuwinylobenzenu na nasiąkliwość i higroskopijność lignomeru

Nasiąkliwość otrzymanego lignomeru, jak było do przewidzenia, jest uzależniona przede wszystkim od zawartości polimeru, którego obecność w drewnie uniemożliwia wnikanie wody do lignomeru.

Higroskopijność lignomeru wytworzonego z Melasilu K-1S z dodatkiem DWB jest nieco mniejsza od higroskopijności lignomeru otrzymanego bez dodatku środka sieciującego (rys. 4). Lignomer stanowiący kompozyt drewno olszowe-polistyren w wilgotnym powietrzu jest mniej stabilny od lignomeru powstałego przy zastosowaniu melasilu.

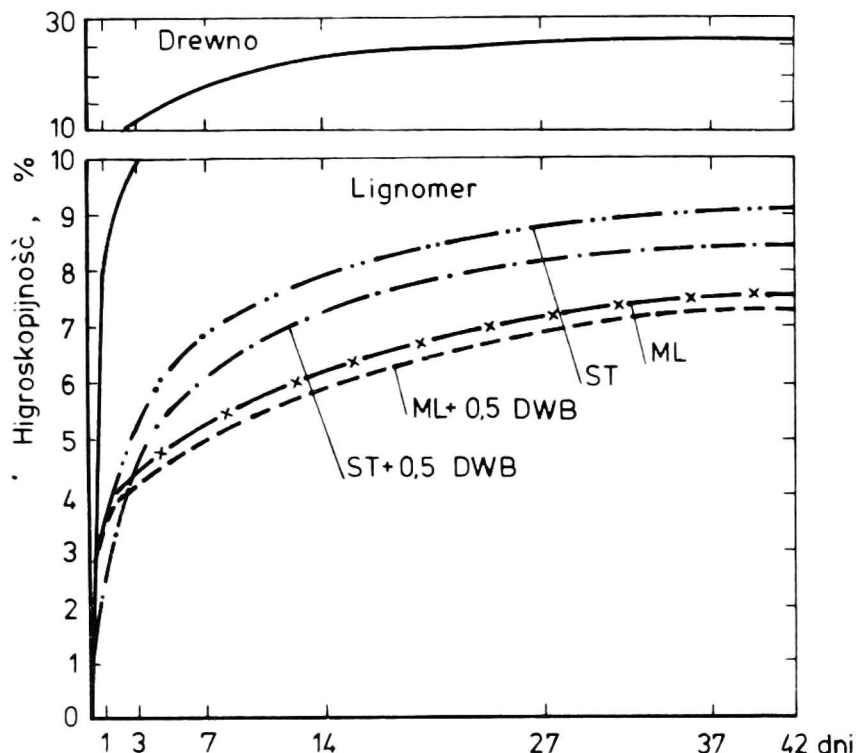
T a b e l a 2

Wpływ dwuwinylobenzenu na wskaźnik zmniejszenia nasiąkliwości lignomeru podczas moczenia w wodzie o temp. $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$

Czas obserwacji godz.	Rodzaj substancji nasycającej			
	melasil		styren	
	zawartość DWB, cz. wag.			
	0,0	0,5	0,0	0,5
wskaźnik zmniejszenia nasiąkliwości, %				
1	94	93	93	95
3	94	92	93	94
6	92	90	91	93
9	91	88	89	92
24	85	83	84	87
48	85	82	83	84
72	83	82	81	83
120	83	82	81	82
168	83	82	81	82
240	83	82	81	82

Równowaga higroskopijna w powietrzu o temperaturze $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ i o względnej wilgotności $94 \pm 2\%$ dla lignomeru wyprodukowanego przy użyciu Melasilu K-1S wynosi $7 \pm 1\%$, a więc jest znacznie niższa niż drewna.

Badania przeprowadzone uprzednio wykazały, że dyfuzja pary wodnej dla lignomeru olszowego jest mniej więcej 7 razy mniejsza niż dla drewna, w następstwie zablokowania przez polimer głównych dróg dla dyfuzji [4].



Rys. 4. Wpływ dwuwinylobenzenu (DWB) na kinetykę wzrostu wilgotności lignomeru podczas nawilżania w powietrzu o temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i względnej wilgotności $94 \pm 2\%$

3.4. Wpływ dwuwinylobenzenu na gęstość i wytrzymałość na zginanie statyczne lignomeru

Wpływ dwuwinylobenzenu na gęstość i wytrzymałość na zginanie statyczne przedstawiają liczby zestawione w tabeli 3. Z liczb tych wynika, że lignomer powstały z Melasilu K-1S z dodatkiem DWB charakteryzuje się wyraźnie wyższą gęstością i wytrzymałością na zginanie statyczne. Jednakże wytrzymałość na zginanie statyczne lignomeru wytwarzanego na bazie melasilu, jest wyraźnie mniejsza od wytrzymałości lignomeru stanowiącego kompozyt drewno-polistyren.

Korzystny wpływ DWB na poprawę właściwości wytrzymałościowych można wytłumaczyć wystąpieniem w procesie polimeryzacji wyższej temperatury, która być może spowodowała skrócenie łańcuchów celulozy i tym samym stworzyła możliwość lepszego usieciowania polimeru syntetycznego z polimerem naturalnym, stanowiącym substancję drzewną. Za słusznością tej hipotezy przemawia szczególnie duża wytrzymałość lignomeru badanego w stanie maksymalnie mokrym.

Wpływ dwuwinylobenzenu na wytrzymałość na zginanie
statyczne lignomeru ołszowego

Rodzaj materiału	Rodzaj środka nasycającego	Ilość DWB na 100 cz. wag substancji nasycającej	Zawartość polimeru	Gęstość lignomeru	Wytrzymałość na zginanie statyczne						
					stan próbek w chwili badania			powietrznie suche 8±2%			maksymalnie mokry
					Rg	±σ	V	Rg	±σ	V	
					MPa	MPa	%	MPa	MPa	%	
Drewno	-	-	-	-	66	100	6,6	35	100	2,0	5,7
Lignomer	melasil	0,0	98	940	130	197	11,2	85	243	6,9	8,1
		0,5	85	1010	142	215	15,1	94	269	10,2	10,9
	styren	0,0	72	890	146	221	13,0	100	286	7,9	7,9
		0,5	78	920	151	229	13,0	98	280	6,6	6,7

3.5. Wpływ dwuwinylobenzenu na twardość lignomeru

Obecność dwuwinylobenzenu w Melasilu K-1S w sposób wyraźny spowodowała wzrost twardości lignomeru, szczególnie w kierunku prostopadłym do przebiegu włókien (tab. 4). Lignomer wytworzony przy zastosowaniu Melasilu K-1S charakteryzuje się wyższą twardością od lignomeru będącego kompozytem drewno-polistyren. Wytlumaczyć to można wyższą twardością utwardzonej żywicy melaminowej wchodzącej w skład Melasilu K-1S od twardości samego polistyrenu.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników badań można sformułować następujące wnioski:

1. Stosowanie w czasie produkcji lignomeru na bazie Melasilu K-1S, jako substancji sieciującej dwuwinylobenzenu (DWB) w ilości 0,5 cz. wag. na 100 cz. wag. środka nasycającego, wpływa korzystnie na przebieg procesu polimeryzacji i jakość otrzymanego lignomeru.

2. Lignomer wyprodukowany z melasilu z dodatkiem DWB jest bardziej stabilny wymiarowo, mniej higroskopijny oraz charakteryzujący się lepszą wytrzymałością na zginanie statyczne, zwłaszcza w stanie mokrym, oraz wyższą twardością od lignomeru wytworzonego bez użycia substancji sieciującej.

3. Lignomer wyprodukowany z Melasilu K-1S i drewna olshowego cechuje się doskonalszymi właściwościami od kompozytu drewno olshowe-polistyren z wyjątkiem wytrzymałości na zginanie statyczne.

LITERATURA

1. Kruczek J., Ławniczak M.: Wpływ warunków obróbki termicznej na jakość lignomeru wytworzonego z drewna olchowego i melasilu. Materiały z III Sympozjum: Modyfikacja drewna. Poznań 1981, s. 75-84.
2. Ławniczak M., Szwarz St.: Wpływ usieciowania polistyrenu na jakość kompozytu drewno olchowe-polistyren. Materiały z Sympozjum: Betony impregnowane. Kraków 1980.
3. Ławniczak M., Szwarz S.: Próba wykorzystania sieciowania polistyrenu przy wytwarzaniu kompozytu materiałowego drewno-polistyren. Materiały z III Sympozjum: Modyfikacja drewna. Poznań 1981, s. 43-52.

T a b e l a 4

Wpływ dwuwinylobenzenu na twardość lignomeru ołszowego

Rodzaj materiału	Rodzaj środka nasycającego	Ilość DWB na 100 cz. wag. substancji nasycających	Kierunek działania siły obciążenia							
			wzdłużny (L)		promieniowy (R)		styczny (T)		średnia $\left(\frac{R+T}{2}\right)$	
			MPa	%	MPa	%	MPa	%		
twardość wg Brinella										
			MPa	%	MPa	%	MPa	%		
Drewno	-	-	51	100	22	100	24	100	23	100
Lignomer	melasil	0,0	87	171	72	327	78	325	75	326
		0,5	108	212	95	432	95	396	95	413
	styren	0,0	85	167	70	318	71	296	71	309
0,5		88	178	74	336	76	313	75	326	

4. Ławniczak M., Kurjatko S., Krutel Fr.: Dyfuzja pary wodnej przez kompozyt drewno-polimer. Materiały z III Sympozjum: Modyfikacja drewna. Poznań 1981, s. 53-61.
5. Ławniczak M.: Badania zmierzające do opracowania technologii modyfikacji drewna monomerami na drodze polimeryzacji termicznej. Wydział Nauk Technicznych, Pr. Komis. Technol. Drewna, PTPN, 5, 1976, s. 51-77.

М. Лавничак, Э. Словиньска

ВЛИЯНИЕ ПРИБАВКИ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА К МЕЛАСИЛУ К-1S
НА КАЧЕСТВО ПРОИЗВЕДЕННОГО ЛИГНОМЕРА

Р е з ю м е

Целью соответствующих исследований было определение влияния прибавки дивинилбензена (ДВБ) к Меласилу К-1S на процесс его полимеризации в ольховой древесине и на выбранные свойства. ДВБ прибавляли в количестве 0,5 весовых частей на 100 весовых частей Меласила. Одновременно исследовали возможность применения стирола вместо Меласила. В качестве полимеризующих веществ использовали катализатор КСБ в количестве 2,5 весовых частей на 100 весовых частей Меласила, а в качестве инициаторов: бензоиловый пероксид, куменовый гидропероксид и ментапионовый гидропероксид в количестве 0,5 весовых частей каждого из указанных инициаторов на 100 весовых частей стирола.

Процесс полимеризации проводился путем термической обработки в машинном масле 3-26, при следующих параметрах: температура повышающаяся от 90 до 120°C в течение 2 часов и температура 120°C в течение 2 часов.

Анализ полученных результатов показал, что использование в ходе производства лигномера на базе Меласила К-1S дивинилбензена (ДВБ) как структурирующего вещества в количестве 0,5 весовых частей на 100 весовых частей пропитывающего вещества, оказывает благоприятное влияние на ход процесса полимеризации и качество полученного лигномера. Лигномер произведенный из Меласила с прибавкой ДВБ характеризуется высшей размерной стабильностью, меньшей гигроскопностью и лучшей устойчивостью к статическому изгибу, особенно в мокром состоянии, а также высшей твердостью, чем лигномер произведенный без прибавки структурирующего вещества. Лигномер произведенный из Меласила К-1S и ольховой древесины характеризуется, за исключением устойчивости к статическому изгибу, лучшими свойствами в сравнении с композитом ольховой древесины - полистирола.

M. Ławniczak, E. Słowińska

EFFECT OF ADDITION OF DIVINYLOBENZENE TO
MELASIL K-1S ON THE QUALITY OF PRODUCED LIGNOMER

S u m m a r y

The aim of the respective investigations was to determine the effect of addition of divinylbenzene (DVB) to Melasil K-1S on the polymerization process of the latter in alder wood and on selected properties. The DVB addition amounted to 0.5 parts by weight per 100 parts by weight of Melasil. At the same time tests on application of styrene instead of Melasil were performed. As polymerization substances the KSB catalyzer in the amount of 2.5 parts by weight per 100 parts by weight of Melasil, while as initiators: benzoil peroxide, cumene hydroperoxide and mentapinate hydroperoxide in the amount of 0.5 parts by weight of each of the initiators mentioned per 100 parts by weight of styrene were used.

The polymerization process was conducted by means of thermal treatment in machine oil Z-26 at application of the following parameters: temperature increasing from 20 to 120°C for 2 hours and temperature of 120°C for 2 hours.

The analysis of the results obtained has proved that application of divinylbenzene (DVB) as a cross-linking substance in the amount of 0.5 parts by weight per 100 parts by weight of imbibiting substance in the process of lignomer production on the basis of Melasil K-1S affects favourably the polymerization process and the quality of the produced lignomer. Lignomer made from Melasil with added DVB is of higher dimensional stability, less higroscopic and is characterized by higher static bending strength, particularly in wet state, as well as by higher hardness than lignomer produced without use of the cross-linking substance. Lignomer produced from Melasil K-1S and alder wood is characterized, except for static bending strength, by better properties than the alder wood-polystyrene composite.